ÜBER DIE EINWIRKUNG VON HALOGENALKÜLEN, PHOSPHORPENTACHLORID UND BROM AUF DIE CHINOLIN-o-SULFONSÄURE UND DIE CHINOLIN-p-SULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

PAUL KÜTTNER.
(AUS KOISCHWITZ BEI LIEGNITZ.)

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0022

Seinem lieben Vater

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die Untersuchungen von Claus und Happ[1]) haben gezeigt, dass beim Behandeln der Chinolin-p-sulfonsäure mit Halogenalkülen nicht, wie zu erwarten war, ein Ester der Chinolinsulfonsäure entsteht, sondern ein zwar diesem isomerer, in seinen Eigenschaften jedoch ganz verschiedener Körper; es repräsentirt derselbe durch die in ihm anzunehmende Fünfwerthigkeit des Stickstoffes ein Betaïn.

Im Anschluss an diese unerwartete Erscheinung unterwarf ich auf Wunsch des Herrn Professor Claus auch die Chinolin-o-sulfonsäure der Einwirkung von Halogenalkülen und fand, dass sich beide isomere Säuren bei dieser Reaction sehr verschieden verhalten, indem die Chinolin-o-sulfonsäure nicht Betaïne, sondern Ester ergiebt.

Diese charakteristischen Unterschiede beider Säuren waren die Veranlassung dazu, neben der Einwirkung von Halogenalkülen auch die Reaction von Phosphorpentachlorid und Brom auf Chinolin-o-sulfonsäure und Chinolin-p-sulfonsäure zu studieren, deren Ergebnisse in nachstehender Abhandlung mitgetheilt werden sollen.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1884. Berl. Ber. XVIII pag. 366.

Darstellung der Chinolin-o-sulfonsäure und der Chinolin-p-sulfonsäure.

Was zunächst die Darstellungsweise der Chinolin-o-sulfonsäure anbetrifft, so bediente ich mich zu deren Gewinnung zum Theil der Vorschriften von Lubavin[1]). Derselbe benützte zur Sulfonirung des Chinolins die rauchende krystallisirte Schwefelsäure und zwar im Verhältniss von 10 Gewichtstheilen Säure auf 1 Gewichtstheil Chinolin. Um zu untersuchen, ob die Anwendung von weniger als 10 Gewichtstheilen Schwefelsäure schon hinreiche, eine genügende Ausbeute an Chinolin-o-sulfonsäure zu liefern, wurden folgende Mengenverhältnisse von Chinolin und rauchender Schwefelsäure auf einander zur Einwirkung gebracht:

Die ersten Versuche,

bei welchen auf 1 Gewichtstheil Chinolin 2 Gewichtstheile Schwefelsäure,

sowie auf 1 Gewichtstheil Chinolin 3 Gewichtstheile Schwefelsäure, angewendet wurden,

zeigten, dass die Menge von Schwefelsäure nicht genügend war, da der weisse Niederschlag, welcher beim Zusammenkommen von Chinolin und Schwefelsäure unter starker Erwärmung entstand, trotz mehrtägigen Erhitzens auf dem Wasserbade nicht aufgelöst wird, also nur aus schwefelsaurem Chinolin besteht.

Bei Anwendung von 4 Gewichtstheilen Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Chinolin löst sich jedoch der anfangs gebildete Niederschlag bald wieder auf und die Reactionsflüssigkeit ergiebt beim Verdünnen mit Wasser, Neu-

---

[1]) Lubavin, Ann. Chem. u. Pharm. 155 pag. 313.

tralisiren mit Aetzbaryt und Umsetzen des Barytsalzes eine befriedigende Ausbeute von Chinolin-o-sulfonsäure:

So wurden z. B. bei Anwendung von 40 grm. Chinolin und 160 grm. rauchender Schwefelsäure gegen 52 grm. der Chinolin-o-sulfonsäure gewonnen, ausser der Menge, welche noch in der concentrirten Mutterlauge, gemengt mit der sich nebenbei spurenweise bildenden Chinolin-m-sulfonsäure enthalten war.

Keine bessere Ausbeute erreichte ich bei Einwirkung 5 – 10 Gewichtstheilen Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Chinolin, so dass ich mich zur Darstellung weiteren Ausgangsmaterials der Anwendung von 1 Gewichtstheile Chinolin + 4 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure am vortheilhaftesten bediente.

Die Darstellung der Chinolin-p-sulfonsäure geschah nach der Synthese des Chinolins und seiner Derivate von Skraup, worüber Happ[1]) eine ausführliche Beschreibung geliefert hat.

Anhangsweise sei noch bemerkt, dass ich mich bei der Darstellung der Chinolin-o-sulfonsäure anfangs des gewöhnlichen, aus Theeröl gewonnenen Chinolins bediente. Dasselbe ergab jedoch eine so unbedeutende Ausbeute an Sulfonsäure, dass ich gezwungen war, nur das synthetisch dargestellte farblose Chinolin anzuwenden, mit welchem auch die oben angegebenen Versuche vorgenommen worden sind.

Bei der Sulfonirung des Chinolins bildet sich neben der Chinolin-o sulfonsäure noch spurenweise die Chinolin-m-sulfonsäure, deren Barytsalz in Wasser bedeutend leichter löslich ist, als das der Chinolin-o-sulfonsäure, auf welche Weise es leicht möglich ist, die Chinolin-o-sulfonsäure rein zu erhalten.

---

[1]) Happ, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1884.

Die Orthosäure scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen, stark glänzenden, prysmatischen Cryställchen aus, welche gegen Luft sehr beständig sind und erst bei 110° C. ihren Glanz verlieren. In heissem Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich, in kaltem ziemlich schwer und in Aether vollkommen unlöslich.

Einen Schmelzpunkt besitzt die Chinolin-o-sulfonsäure nicht, sondern zersetzt sich bei einer Temperatur über 360° C. unter Aufblähen und Entwickelung von Chinolindämpfen.

Einwirkung von Jodaethyl auf Chinolin-o-sulfonsäure.

Entsprechend den von Claus und Happ[1]) unternommenen Versuchen mit der Chinolin-p-sulfonsäure wurde auf das Silbersalz der Chinolin-o-sulfonsäure Jodaethyl einwirken gelassen. Ersteres wurde durch Eintragen von frisch gefälltem kohlensaurem Silber in eine heisse Lösung von Chinolin-o-sulfonsäure erhalten, indem sich beim Erkalten dieser Lösung das Silbersalz in feinen glänzenden Cryställchen absetzte; dasselbe zeigte beim Filtriren und Trocknen grosse Beständigkeit gegen Licht und Wärme und konnte daher ohne jegliche Veränderung zu erleiden, zwischen Thonplatten bei einer Temperatur von 120 ° C. getrocknet werden.

In einem Kolben wurde das vollständig trockene Silbersalz mit einem geringen Ueberschusse von Jodaethyl versetzt, die Oeffnung des Kolbens mit einem Rückflusskühler und einer Chlorcalciumvorlage versehen und dann der Apparat im Oelbade erwärmt, worauf nach einigen Stunden eine röthliche Färbung des Silbersalzes stattfand. Nachdem nach dem Eintreten dieser Erscheinung das Erwärmen noch kurze Zeit ohne weitere Veränderung des Gemisches fortgesetzt worden war, versetzte ich den Kolbeninhalt mit Aether und verdampfte dieses Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne, um das Jodaethyl zu vertreiben. Der Rückstand wurde nun im Extractionsapparate mit Aether behandelt, worin sich jedoch nichts löste; Alkohol nahm davon eine sehr geringe Menge auf, während bei dem Kochen der Substanz mit Wasser sich ein bedeutender Theil löste. Aus dieser Lösung schieden sich die feinen Krystalle des unveränderten Chinolin-o-sulfonsauren Silbers ab.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII, pag. 365.

Es zeigt mithin dieser Versuch, dass trotz einer Temperatur von 120° C. und trotz des vollständigen Ausschlusses von Wasser keine Einwirkung von Jodaethyl auf Chinolin-o-sulfonsaures Silber stattgefunden hat.

Dasselbe Resultat ergab sich, als der Versuch unter denselben Umständen mit der freien Chinolin-o-sulfonsäure vorgenommen wurde.

Erst bei Anwendung von grösserem Druck und höherer Temperatur, indem das Silbersalz mit Jodaethyl im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von über 150° C. ausgesetzt wurde, machte die Ausscheidung von Jodsilber eine chemische Einwirkung beider Körper auf einander bemerkbar. Der braunroth gefärbte, mit Jodsilber vermengte Röhreninhalt unterschied sich in seinem Löslichkeitsverhalten gegen Aether sehr wesentlich von dem Reactionsgemisch, welches nach dem zuerst beschriebenen Versuche im Kolben erhalten worden war, indem die bald eintretende Färbung des Aethers, mit welchem der Röhreninhalt versetzt wurde, auf die Aufnahme eines in ihm löslichen Körpers schliessen liess, was sich beim Eindampfen desselben als richtig erwies; jedoch auch Wasser nahm beim Kochen des Rückstandes noch eine bedeutende Menge davon in sich auf, so dass nach dieser Extraction nur reines Jodsilber zurückblieb. Die wässrige Lösung zeigte saure Reaction und es schied sich aus derselben unveränderte Chinolin-o-sulfonsäure aus, während der aus der ätherischen Lösung erhaltene Körper schon seines Löslichkeitsverhaltens, seiner Crystallform und seines Schmelzpunktes wegen auf ein neu entstandenes Produkt hindeutete. Durch die Ausscheidung von Chinolin-o-sulfonsäure aus der wässrigen Extractionsflüssigkeit war angedeutet, dass entweder die Erhitzungstemperatur zu niedrig, oder die Zeit des Erhitzens zu kurz gewesen ist, um die vollständige Umsetzung des Silbersalzes in den neuen Körper zu bewirken. In der That zeigte sich,

als bei wiederholten Versuchen die Temperatur bis 200° C. gesteigert wurde, dass die Quantität des durch Extraction mit Aether erhaltenen Körpers beträchtlich zunahm und sich nur reines Jodsilber der Löslichkeit entzog.

Schnell eingedampft hinterliess diese ätherische Lösung einen gelblich gefärbten Crystallbrei, welcher in Aether, Chloroform und Alkohol sehr leicht löslich, und dagegen in kaltem Wasser unlöslich ist. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform nehmen diese Crystalle eine würfelförmige Gestalt an und zeigen einen Schmelzpunkt von 66° C. (uncorr.) Beim Kochen mit Wasser schmelzen die Crystalle zu öligen Tropfen, welche bei anhaltendem Erhitzen allmählig verschwinden; die wässrige, nun sauer reagirende Lösung scheidet beim Erkalten die Chinolin-o-sulfonsäure aus.

Es ist nach den angeführten Erscheinungen darauf zu schliessen, dass dieser zuletzt beschriebene Körper der Aethylester der Chinolin-o-sulfonsäure ist, welcher durch Behandeln mit heissem Wasser leicht zur freien Säure, oder bei Anwendung von Kalilauge zum Kaliumsalz der Säure und Alkohol verseift wird.

Nach Abpressen der Crystalle zwischen Filtrirpapier und Trocknen derselben über Schwefelsäure ergab ihre Verbrennung mit Sicherheit die Zusammensetzung des Chinolin-o-sulfonsäureäthylesters.

Bei Anwendung von 0,2810 grm. Substanz wurden gefunden:

0,5730 grm. CO_2, entsprechend 0,1562 grm. C.
0,1113 grm. H_2O, „ 0,0123 grm. H.

mithin:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6N.SO_3.C_2H_5$:
C = 55,71 %	C = 55,61 %
H = 4,41 %	H = 4,03 %

Bei einer Analyse des Barytsalzes, welches beim Neutralisiren der sauren, durch Kochen des Esters mit Wasser

erhaltenen Flüssigkeit entstand, ergab sich nach dem Trocknen dieses Salzes bei 110° C. folgendes Resultat:

0,3585 grm. Substanz lieferten 0,1700 grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0996 grm. Ba, mithin:

Gefunden:	Berechnet für $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba$:
Ba = 27,88 %	Ba = 28,016 %

Ebenso gelang es mir, den oben beschriebenen Ester nach der gewöhnlichen Darstellungsweise zu erhalten. Es wurde die Chinolin-o-sulfonsäure, nachdem sie längere Zeit bei einer Temperatur von 120° C. getrocknet worden war, in absolutem Alkohol aufgelöst und in die Lösung Salzsäuregas geleitet; nachdem die Wärmeentwicklung, welche bei dieser Einwirkung erzeugt wurde, aufgehört hatte, setzte ich diese Lösung so lange der Wasserbadtemperatur aus, bis die überschüssige Salzsäure, sowie der nicht umgesetzte Alkohol vertrieben waren. Der breiartige Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt und löste sich in demselben zum grössten Theil. Das Umkrystallisiren des durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltenen Körpers aus Chloroform erwies denselben in Crystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhalten als identisch mit dem oben beschriebenen Chinolin-o-sulfonsäure-Aethylester.

Bei Gegenüberstellung der gefundenen Thatsachen mit denen, welche die Chinolin-p-sulfonsäure bei Einwirkung von Jodaethyl ergeben hat[1]), erscheinen dieselben von hervorragendem Interesse, da sie einen neuen Einblick in die Isomerieverhältnisse der Chinolinabkömmlinge und andererseits auch in die Natur der Betaïne zu gestatten versprechen.

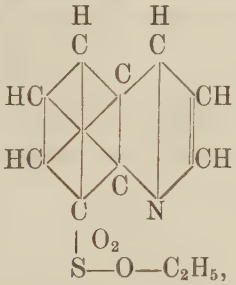
Das Betaïn der Chinolin-p-sulfonsäure erhielt ich nach Happ aus dem Silbersalz der Chinolin-p-sulfonsäure und Jodaethyl, welche unter Druck derart auf einander

[1]) Happ, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1884.

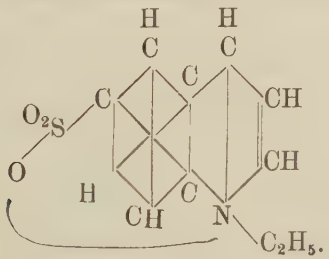
einwirken, dass sich beim Ausziehen des festen, von überschüssigem Jodaethyl befreiten Röhreninhaltes mit heissem Wasser, aus demselben gut ausgebildete, gelblich gefärbte glänzende Crystalle ausscheiden. Dadurch, dass deren wässrige Lösung keine saure, sondern neutrale Reaction zeigt, ist die Möglichkeit, dass unveränderte Säure durch das Kochen mit Wasser aufgenommen worden wäre, ausgeschlossen.

Eine Crystallwasserbestimmung, sowie Verbrennung dieses Betaïns ist bereits von Happ[1]) gemacht worden.

Stellen wir die Constitutionsformel des Chinolin-o-sulfonsäure-Aethylesters der des isomeren Betaïns gegenüber, so entspricht ersterem folgendes Schema:



während dem Betaïn nachstehende Formel zukommt:



Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chinolin-o-sulfonsäure und Chinolin-p-sulfonsäure.

Auch in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Natriumsalze beider Säuren zeigen dieselben wesentliche Unterschiede in ihrer Reactionsfähigkeit.

Das vollständig trockene Natriumsalz der Chinolin-o-sulfonsäure, welches durch Neutralisiren dieser Säure mit kohlensaurem Natron erhalten wurde, rieb ich mit fast gleichen Gewichtsmengen Phosphorpentachlorid zusammen und setzte dieses Gemisch in einem Fractionirkolben einer Temperatur von 160—175° C. aus, wobei sich dasselbe in eine breiartige Masse verwandelte und das gebildete Phosphoroxychlorid überdestillirte. Der zähflüssige Rückstand wurde behufs Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Wasser versetzt, wobei sich sofort eine weisse crystallinische Masse absetzte, welche sich mit Leichtigkeit in Aether, womit der ganze Kolbeninhalt ausgeschüttelt wurde, löste. Die sich aus der vom Wasser getrennten ätherischen Lösung ausscheidende Substanz crystallisirt aus Chloroform in feinen zu Büscheln gruppirten Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 122° C. (uncorr.) zeigen; sie sind in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich, bleiben jedoch beim Behandeln mit Wasser unverändert. Erst längere Zeit der feuchten atmosphärischen Luft ausgesetzt, zeigen die Crystalle in ihrem äusseren Habitus eine Veränderung, indem sie in eine weisse feinkörnige Masse zerfallen, welche an der leichten Löslichkeit in den angeführten Flüssigkeiten eingebüsst hat.

Durch die Verbrennung erwiesen sich die frisch gewonnenen, über Schwefelsäure getrockneten Crystalle als das Chinolin-o-sulfonsäure-Chlorid, indem:

0,2706 grm. Substanz ergaben:
0,4777 grm. CO_2 entsprechend 0,1303 grm. C und
0,0729 grm. H_2O „ 0,0081 grm. H.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_6NSO_2Cl$.:
C = 48,14 %	C = 47,47 %
H = 2,97 %	H = 2,39 %

Eine Chlorbestimmung ergab aus:
0,3146 grm. Substanz 0,194 grm. AgCl entsprechend 0,0482 grm. Cl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_6NSO_2Cl$.
Cl = 15,32 %	Cl = 15,58 %

Stellen wir diesem mit der Orthoverbindung erhaltenen Resultat das gegenüber, was sich unter denselben Verhältnissen bei Behandeln der Chinolin-p-sulfonsäure mit Phosphorpentachlorid ergeben hat, so zeigt sich ein bedeutender principieller Unterschied der beiden isomeren Säuren in ihrer Reactionsfähigkeit.

Zur Bestätigung wurden die von Happ[1]) unternommenen Versuche mit der Chinolin-p-sulfonsäure wiederholt, indem gleiche Gewichtstheile des vollkommen trockenen Natriumsalzes dieser Säure mit Phosphorpentachlorid vermischt und in einem Fractionirkolben im Oelbade erhitzt wurden. Da sich schon bei 100° C. durch Flüssigwerden des Gemenges das Eintreten der Reaction zeigt (also bei einer weit niedereren Temperatur, als es bei der Chinolin-o-sulfonsäure der Fall ist), wurde das weitere Erhitzen auf 160° C. erst nach einigen Stunden fortgesetzt. Nachdem der zähflüssige Rückstand zuerst mit Wasser und alsdann mit Aether behandelt worden war, schied sich aus letzterem eine geringe Spur eines sauer reagirenden Körpers aus, während nach Eindunsten des Wassers die Chinolin-p-sulfonsäure unverändert auscrystallisirte. Es ist also anzunehmen, dass, wenn überhaupt das Chlorid

[1]) Happ, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1884.

gebildet wird, selbst die Gegenwart von kaltem Wasser eine Zersetzung desselben sofort veranlasst, im Gegensatze zu dem Chloride der Chinolin-o-sulfonsäure, welches gegen Wasser in hohem Grade beständig ist.

Da der Zweck dieser Arbeit ist, vergleichende Reactionen ins Auge zu fassen, so habe ich einen anderen von Happ erwähnten Versuch nicht wiederholt, nach welchem durch möglichsten Abschluss von Wasser die nach Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chinolin-p-sulfonsaures Natron erhaltene Masse in Chloroform gelöst, nach dem Verdunsten desselben unter dem Exsiccator einen öligen Rückstand ergab. Die sich daraus abscheidenden Crystalle waren nicht wieder in Chloroform löslich und alle zu niedrig ausfallenden Chlorbestimmungen zeigten, dass dieser Körper auch nicht das erwünschte Sulfonsäurechlorid war.

Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chinolin-o-sulfonchlorid.

Die Beständigkeit des aus Chinolin-o-sulfonsäure erhaltenen Chlorides machte es mir möglich eine andere Darstellungsmethode des Aethylesters dieser Säure mit Erfolg zu versuchen.

Durch Eintragen metallischen Natriums in absoluten Alkohol erhaltenes Natriumalkoholat wurde mit Chinolin-o-sulfonchlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammengebracht. Während des Erwärmens auf dem Wasserbade löste sich das Chlorid in der Flüssigkeit auf und es schied sich beim Erkalten der Lösung ein dichter Crystallbrei aus. Derselbe wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgeschüttelt; der dabei ungelöst gebliebene Körper löste sich leicht in Aether auf

und aus dieser Lösung crystallisirte der an Crystallform und Schmelzpunkt leicht zu erkennende Aethylester der Chinolin-o-sulfonsäure. — Auch aus dem Rückstande des eingedampften alkoholischen Filtrates konnte durch Ausziehen mit Aether noch ein Theil dieses entstandenen Esters erhalten werden.

Chinolin-o-sulfonsäureamid.

$(C_9H_6N.SO_2.NH_2)$.

Die allgemeine Erfahrung, nach welcher Säureamide gegenüber den Säurechloriden grössere Beständigkeit zeigen, trifft auch in diesem Falle zu, indem sowohl die Chinolin-o-sulfonsäure, deren Chlorid zwar dem der p-Sulfonsäure gegenüber als sehr beständig bezeichnet werden kann, als auch die Chinolin-p-sulfonsäure beständige Amide geben, in dieser Reaction also Uebereinstimmung zeigen.

Das Chinolin-o-sulfonchlorid wurde in Aether gelöst und in die warm erhaltene Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Der bald entstehende dicke weisse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, derselbe bestand zum grössten Theil aus Chlorammonium, welches von kaltem Wasser leicht aufgenommen wurde, während der Rückstand durch längeres Schütteln mit Aether sich in demselben auflöste und sich nach dem Auskrystallisiren als identisch mit dem Körper erwies, welcher sich aus dem Aether ausschied, der von der weiss ausgefallenen Masse abfiltrirt worden war. — In heissem Wasser löste sich derselbe bedeutend leichter, als in Aether oder Chloroform und crystallisirte aus Wasser in kleinen Nädelchen, welche einen Schmelzpunkt von 165° C. (uncorr.) zeigten

Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° C. getrockneten Krystalle ergab die Zusammensetzung des Chinolin-o-sulfonsäureamids:

0,355 grm. Substanz gaben 41,7 C.C. Stickstoff bei einem Barometerstande von 743 M.M. und einer Temperatur von 22° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6N.SO_2.NH_2$:
N 13,41 %.	13,46 %.

Das Chinolin-p-sulfonsäureamid wurde von Happ[1]) aus der Chloroformlösung des nicht isolirbaren Chinolin-p-sulfonchlorides als eine aus gut ausgebildeten Krystallen bestehende Substanz erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.) besitzt.

[1]) Happ, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1884.

Einwirkung von Brom auf die wässrigen Lösungen der Chinolin-o-sulfonsäure und der Chinolin-p-sulfonsäure.

Es sind die von mir unternommenen Versuche nicht die ersten, durch welche die Einwirkung von Brom auf Chinolinsulfonsäuren studiert worden ist, indem schon im Jahre 1870 Lubavin[1]) darüber mittheilte, durch Einschliessen einer wässrigen Lösung von Chinolinsulfonsäure und Brom in eine Röhre und mehrstündiges Erhitzen der letzteren im Wasserbade ein Gemenge von Tribrom-Chinolin und Tretrabrom-Chinolin erhalten zu haben, wovon er nur ersteres durch Bromirung von Chinolin rein gewonnen und näher beschrieben hat.

Auch Kelbe[2]) hat verschiedentlich die Einwirkung von Brom auf aromatische Sulfonsäuren untersucht und sich dazu besonders der α-Metaisocymolsulfonsäure bedient. Er beobachte, dass sowohl einerseits Brom für die Sulfongruppe eintrat unter Abscheidung von Schwefelsäure, als auch ein anderer Theil der Sulfonsäure in eine Bromsulfonsäure übergeführt wurde. Dass sich die Chinolinsulfonsäuren nur zum Theil so verhalten, zeigen nachstehende Untersuchungen, nach denen durch Einwirkung von Brom stets die Sulfongruppe abgespalten und dafür Brom eingeführt wird.

In Folge der grossen Bromirungsfähigkeit, welche die Chinolinsulfonsäuren besitzen, treten jedoch ausser dem für die Sulfongruppe substituirten Bromatome noch ein oder zwei Bromatome ein, indem die Chinolin-o-sulfonsäure mit Brom behandelt ein Tribromchinolin,

---

[1]) Lubavin. Ann. Chem. u. Pharm. 155, pag. 319.
[2]) Kelbe. Berl. Ber. Bd. 15, pg. 39 u. Bd. 17, p. 413.

die Chinolin-p-sulfonsäure ein Bibromchinolin und ein Tribromchinolin ergiebt.

Niedriger bromirte Chinoline sind neben den vorher genannten, von La Coste[1]) durch Einwirkung von Brom auf Chinolinchlorhydrat erhalten worden.

Der Zweck meiner Untersuchungen war nicht, eines oder das andere dieser Bromchinoline zu erhalten, sondern zu untersuchen, ob auch bei der Einwirkung von Brom auf beide Chinolinsulfonsäuren unter gleichen Verhältnissen ähnliche Unterschiede zu Tage träten, wie es der grösste Theil der schon angeführten Reactionen ergeben hat. Sowohl bei wechselnden Mengenverhältnissen, als auch bei Aenderung der Temperatur wurden nachstehende Erscheinungen beobachtet.

A. Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von Chinolin-o-sulfonsäure.

I. In der Kälte:

Wird in eine wässrige Lösung von Chinolin-o-sulfonsäure tropfenweise Brom gebracht, während das Gefäss gut abgekühlt wird, so beobachtet man bei Umschütteln dieses Gemisches, dass alles Brom vollständig verschwindet und in reichlicher Menge ein gelber, krystallinischer Niederschlag entsteht.

Derselbe entlässt beim Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser reichlich Bromdämpfe und ist in Aether und Chloroform unlöslich, in heissem Alkohol und Wasser dagegen ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus deren Lösung als unveränderte Chinolin-o-sulfonsäure aus. In Folge dieser Erscheinung ist anzunehmen, dass in der Kälte die Bildung eines Bromadditionsproductes vor sich geht, welches sich der leichten Abgabe des Bromes wegen der näheren Untersuchung entzog.

[1]) La Coste. Berl. Ber. Bd. 14 pg. 915.

II. Bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler.

Bei mehrstündigem Erhitzen eines Gemenges von 1 Gewichtstheil Chinolin-o-sulfonsäure in wässriger Lösung und 3 Gewichtstheilen Brom auf dem Wasserbade löste sich der anfangs auftretende gelbe Niederschlag wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, und es setzte sich allmälig ein dunkler gefärbter krystallinischer Niederschlag am Boden des Gefässes ab, dessen Menge mit der Zeit des Erwärmens zunahm. Nach 7—8 Stunden schien die Abscheidung beendet zu sein, und der Niederschlag wurde von der gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit abfiltrirt, welche Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure in beträchtlicher Menge enthielt.

Durch Behandeln mit Aether löste sich ein bedeutender Theil dieses Niederschlages auf und es schied sich derselbe nach dem Verdunsten des Aethers als gelblichweisse Kruste ab. In heissem Alkohol war dieselbe leichter löslich, als in Chloroform, und konnte daraus in feinen seidenartigen Nädelchen gewonnen werden, welche sich beim Sublimiren als eine dichte filzähnliche Masse niederschlugen; diese zeigte einen Schmelzpunkt von 198° C. (uncorr.) Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode erklärte den Körper für ein Tribromchinolin.

Es ergaben 0,257 grm. Substanz 0,395 grm. AgBr, entsprechend 0,168 grm. Br, mithin:

Gefunden:
Br = 65,35 %.
Berechnet für $C_9H_4.Br_3.N$:
Br = 65,57 %.

Lässt man dieses Tribromchinolin nach dem Schmelzen erkalten, so gesteht es zu langen strahlig-gruppirten Nadeln. Beim Erwärmen auf dem Platinblech verdampft es vollständig nach vorhergehendem Schmelzen ohne Zersetzung. Von concentrirten Säuren wird es leicht

aufgelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser, oder beim Neutralisiren mit Natron als sehr lockere krystallinische Masse aus. — Dieses Tribromchinolin zeigt also mit dem von Lubavin [1]) beschriebenen Tribromchinolin in seinen Reactionen vollständige Aehnlichkeit.

Bei Anwendung von mehr als 3 Molecülen Brom auf 1 Molecül Säure bleibt das überschüssige Brom ohne Wirkung und verleiht nur dem krystallinisch sich ausscheidenden Niederschlage eine dunklere Färbung.

III. Im zugeschmolzenen Rohre unter Druck.

Zu diesem Abschnitt würde auch der Versuch gehören, nach welchem Lubavin [1]) durch Einwirkung von 6 Molecülen Brom auf 1 Molecül Säure ein Gemenge von Tribromchinolin und Tetrabromchinolin erhalten zu haben glaubt. Der Wiederholung dieses Versuchs schickte ich denjenigen voraus, nach welchem auf 1 Molecül Säure mit Wasser gemengt zunächst 3 Molecüle Brom im geschlossenen Rohre zur Einwirkung gebracht wurden. Nachdem der Röhreninhalt 24 Stunden der Wasserbadtemperatur ausgesetzt gewesen war, hatte sich derselbe in eine klare rothbraune Flüssigkeit verwandelt, unter welcher sich eine geringe Menge eines fast schwarzen amorphen Körpers ausgeschieden hatte. Beim Erkalten der Röhre setzten sich aus der Lösung lange nadelförmige Krystalle ab. Dieselben lösten sich nach Ablassen des unbedeutenden Druckes, der beim Öffnen der Röhre wahrgenommen wurde, beim Herausnehmen grösstentheils wieder auf. Da beim Ausgiessen der Lösung die noch vorhandenen Krystalle ziemlich fest mit der dunklen amorphen Masse verbunden waren, wurde der ganze Röhreninhalt auf dem Wasserbade eingedampft, wobei Bromwasserstoffdämpfe mit dem Wasser entwichen und ein Gemenge des dunklen amor-

[1]) Lubavin. Ann. Chem. u. Pharm. 155 pg. 318.

phen Körpers mit einer gelben feinkörnigen Substanz zurückblieb. Beim Schütteln mit Chloroform löste sich ersterer mit Leichtigkeit darin auf, während der gelbe feinkörnige Theil zurückblieb. Aus der dunkelrothen Chloroformlösung schied sich beim Verdunsten derselben der Körper wiederum als harzartige amorphe Masse aus, welche an der Luft rauchte und den, allen Bromchinolinen eigenthümlichen, aromatischen Geruch in hohem Grade besass; ich habe denselben für ein höher gebromtes Chinolin gehalten, da seine Menge bei Anwendung von mehr als 3 Molecülen Brom auf 1 Molecül Säure bedeutend zunahm.

Der gelbe, durch Chloroform von dem Harze befreite Körper löste sich in heissem Alkohol leicht auf und schied sich aus demselben in weissen seidenartigglänzenden Nädelchen ab, welche einen Schmelzpunkt von 198° C. (uncorr.) besassen und sehr schön sublimirten. Seine Eigenschaften, welche dieser Körper mit dem schon erhaltenen Tribromchinolin theilt, erweisen mit Sicherheit, dass also auch bei Anwendung von Druck vorwiegend dieses Tribromchinolin entstanden ist.

Diesen Versuch wiederholte ich bei Zusammenbringen von 1 Gewichtstheil Chinolinsulfonsäure mit 4 Gewichtstheilen Brom, sowie auch unter Zusatz von mehr Brom und es ergab sich das Resultat, dass durch die bei Zunahme von Brom wachsende Menge des dunklen harzartigen Körpers, die Ausbeute des dabei entstehenden Tribromchinolins eine immer geringere wurde. Dieselbe Beobachtung machte ich auch, als der Röhreninhalt einer Temperatur von mehr als 100° C. ausgesetzt wurde, wobei auch eine bedeutende Zunahme des in der Röhre enthaltenen Druckes zu bemerken war.

---

[1]) Lubavin. Ann. Chem. u. Pharm. 155 pg. 316.

Der von Lubavin[1]) speciell angegebene Versuch veranlasste mich, trotz der schon gemachten Beobachtungen, nach denen das Resultat vorauszusehen war, auf 1 Gewichtstheil Chinolinsulfonsäure 6 Gewichtstheile[1]) Brom in wässriger Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 100° C. einwirken zu lassen. Es ergab der Röhreninhalt, welcher eine braune, fast vollständig amorphe Masse darstellte beim Ausziehen mit Chloroform geringe Mengen des gelben Rückstandes, welcher durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus Alkohol sich als reines Tribromchinolin erwies, während aus der Chloroformlösung eine verhältnissmässig grössere Menge des schon früher erhaltenen braunen Harzes ausgeschieden wurde.

Bemerkenswerth ist es, dass alle Versuche, ein Platindoppelsalz dieses Tribromchinolins darzustellen erfolglos waren; es ist dies insofern leicht erklärlich, dass durch die Substitution von 3 Bromatomen die basische Eigenschaft dieses Körpers zu weit abgeschwächt ist um noch ein Platindoppelsalz zu bilden. Durch folgende Versuche gelangte ich zu obiger Annahme:

Das Tribromchinolin wurde wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser zunächst in heissem Alkohol aufgelöst und diese Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Da sich beim Erkalten der angesäuerten Flüssigkeit eine krystallinische Masse flockig ausschied, so wurde in die warm erhaltene Lösung tropfenweise Platinchlorid gebracht, wodurch die Flüssigkeit trotz öfteren Schüttelns nichts an ihrer Klarheit verlor.

Erst nach längerem Stehenlassen derselben fielen krystallinische Flocken aus, welche sich nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen in

[1]) Dieses Verhältniss entspricht etwa 3 Mol. Brom auf 1 Mol. der Sulfonsäure.

Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften als unverändertes Tribromchinolin erwiesen. —

Auch die Krystalle, welche sich ebenfalls aus der erkalteten alkoholischen Lösung des Tribromchinolins nach Zusatz von Salzsäure ausschieden, waren unverändertes Tribromchinolin und nicht, wie ich anfangs glaubte annehmen zu müssen, das salzsaure Salz derselben.

Ein anderer Versuch, das Platindoppelsalz des Tribromchinolins zu erhalten, wurde so ausgeführt, dass ich das Tribromchinolin in wenig concentrirter Salzsäure löste, dahinzu Platinchlorid setzte und alles mit Alkohol verdünnte; die Hoffnung, dadurch die Ausscheidung eines Platindoppelsalzes zu erreichen, erfüllte sich auch in diesem Falle nicht, denn es schied sich aus der Lösung das unveränderte Tribromchinolin wieder aus.

B. Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von Chinolin-p-sulfonsäure.

Die schon erwähnten, von Lubavin unternommenen Bromirungsversuche der Chinolinsulfonsäure beziehen sich nur auf die durch directes Behandeln des Chinolins mit raucheuder Schwefelsäure erhaltene Ortho-sulfonsäure, während die synthetisch dargestellte Chinolin-p-sulfonsäure bis jetzt noch keinen Bromirungsversuchen unterworfen worden ist. Es bewahrheitet sich zwar hier im Allgemeinen die Regel, nach welcher eine Aehnlichkeit in den Reactionen beider isomeren Säuren zu erwarten ist, doch zeigt besonders der Bromirungsversuch, welcher entsprechend dem mit der Chinolin-o-sulfonsäure ausgeführten, in der Kälte vorgenommen worden ist, eine Abweichung.

I. Bromirungsversuch in der Kälte:

Wird Chinolin-p-sulfonsäure in Wasser, durch Erwärmen unterstüzt, aufgelöst und der vollständig erkal-

teten Lösung tropfenweise so viel Brom zugesetzt, dass 1 Molecül Säure 1 Molecül Brom entspricht, so beobachtet man zunächst an der Berührungsstelle, wo das Brom in die wässrige Lösung gelangt, eine lebhafte Reaction unter sofortigem Verschwinden des Broms und einer bald eintretenden Trübung der Flüssigkeit. Mit der Zunahme des hinzutröpfelnden Brom nimmt die Trübung bedeutend zu; dieselbe besitzt Anfangs eine gelbrothe, allmählig in gelb übergehende Farbe und setzt sich bald nach ruhigem Stehenlassen als dichter Niederschlag ab. Dieser wurde nach mehrmaligem Decantiren auf ein Filter gebracht und die abfiltrirte, gelblich gefärbte Flüssigkeit in einer Crystallisirschale aufbewahrt. Aus derselben schieden sich nach kurzer Zeit zu Büscheln gruppirte nadelförmige Crystalle ab, während die über denselben stehende Lösung freie Schwefelsäure enthielt, woraus schon auf die Bildung eines Bromchinolins zu schliessen war. Da ferner die ausgeschiedenen Crystalle sich als unveränderte Chinolin-p-sulfonsäure erwiesen, war anzunehmen, dass die Menge des hinzugefügten Broms nicht genügend gewesen ist, alle Chinolin-p-sulfonsäure in das neu entstandene Bromchinolin überzuführen.

Der beim Zusammenkommen von Chinolin-p-sulfonsäure und Brom entstandene Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren getrocknet; derselbe ist in concentrirten Mineralsäuren leicht löslich und scheidet sich bei Zusatz von Wasser oder Alkalien als schneeweise flockige Masse aus; ebenso löst sich derselbe sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, kann jedoch von dem ihm anhaftenden Farbstoffe durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nicht rein erhalten werden, wesshalb ich ihn in möglichst wenig concentrirter Salzsäure auflöste und durch Wasserzusatz ausfällte. Die sich ausscheidenden weissen crystallinischen Flocken setzen sich bald zu Boden, während die Verunreinigung sich auf der Flüssigkeits-

oberfläche abscheidet und leicht abgegossen werden kann. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des weissen Niederschlages mit kaltem Wasser wurde derselbe über Schwefelsäure getrocknet und ergab beim Umkrystallisiren aus Aether lange nadelförmige Crystalle, welche einen Schmelzpunkt von 124° C. (uncorr.) zeigen. — Bei einem Sublimationsversuche, welchem die noch nicht gereinigte Masse unterworfen wurde, setzten sich nach vorherigem Schmelzen derselben feine, haarförmige weisse Crystalle an, welche ebenfalls den oben genannten Schmelzpunkt von 124° C. (uncorr.) besitzen, woraus hervorgeht, dass diese Substanz, ohne irgend welche Zersetzung zu erleiden, überdestillirt werden kann.

Bei einer Brombestimmung erwies sich dieses Product als ein Bibromchinolin, indem

0,269 grm. Substanz ergaben: 0,375 grm. AgBr, entsprechend 0,159 gr. Br, mithin:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_5Br_2.N$.
Br = 59,35 %.	Br = 59,23 %.

Bei einem neuen Versuche, bei welchem 2 Molecüle Brom mit 1 Molecül Sulfonsäure zusammengebracht wurden, war die Menge des entstandenen Bibromchinolins eine relativ bedeutend grössere, während die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit keine freie Chinolin-p-sulfonsäure mehr lieferte, sondern nur Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure enthielt.

Wird mehr Brom angewendet, als der Berechnung nach zur Umsetzung der Chinolin-p-sulfonsäure in Bibromchinolin erforderlich ist, so scheidet sich ersteres anfangs am Boden des Gefässes ab, verschwindet jedoch zum Theil, wenn der Gefässinhalt stark geschüttelt wird. An Stelle des gelben Niederschlages, als welcher sich bei den vorhergehenden Versuchen das Bibromchinolin ausschied, bildet sich hierbei eine dunkle, braunrothe Trü-

bung, welche sich erst nach längerem Stehenlassen als dichter, dunkelbrauner Niederschlag am Boden des Gefässes absetzt. Auch nach dem Abfiltriren und Auswaschen zeigt derselbe in seinem Aussehen wenig Aehnlichkeit mit dem früher erhaltenen Bibromchinolin. Mit Aether behandelt löst sich ein Theil dieses Niederschlages leicht auf, während der Rückstand erst nach längerem Erwärmen mit Aether in Lösung geht.

Der leicht lösliche Theil bleibt nach dem Eindampfen des Aethers als hellgelb gefärbte Masse zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 124° C. (uncorr.) und erweisen sich mithin als das schon vorher erhaltene Bibromchinolin.

Der in Aether schwer lösliche Theil des braunen Niederschlages, welcher durch dieses Löslichkeitsverhalten leicht von dem Bibromchinolin getrennt werden kann, bildet ebenfalls beim Umkrystallisiren aus Alkohol, sowie beim Sublimiren eine homogene, aus feinen weissen Nädelchen bestehende Masse, welche einen constanten Schmelzpunkt von 170° C. (uncorr.) besitzt. Nach ihren Eigenschaften, welche sie mit den schon erhaltenen Bromprodukten theilt, indem sie in Wasser unlöslich, in concentrirten Säuren leicht löslich ist und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser oder Alkalien weiss und flockig ausgeschieden wird, musste sie als ein neues Bromchinolin angesprochen werden und zwar entsprachen die bei 110° C. getrockneten Krystalle bei einer Brombestimmung einem Tribromchinolin:

0,3035 grm. Substanz ergeben: 0,465 grm. AgBr, diese entsprechen 0,198 grm. Brom, mithin:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:
Br: 65,26%	Br: 65,57%.

II. Bromirung bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler.

Beim Erwärmen eines Gemisches von je

1 Molecül Chinolin-p-sulfonsäure in wässriger Lösung und 2 Molecülen Brom, sowie von

1 Molecül Säure und 3 Molecülen Brom,

verschwand letzteres mit grosser Heftigkeit, ohne dass der früher beim Abkühlen des Gefässes entstandene gelbe Niederschlag von Bibromchinolin hierbei auftrat. Es verwandelte sich vielmehr der Kolbeninhalt in eine klare, weingelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich allmählig eine dunkle krystallinische Masse am Boden des Gefässes abschied. Dieselbe wurde nach dem Abgiessen der über ihr stehenden klaren Flüssigkeit über Schwefelsäure getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei feine weisse Nädelchen erhalten wurden. In Aether waren diese ziemlich schwer, in Alkohol und Chloroform, sowie in concentrirten Säuren leicht löslich, aus welch letzterer Lösung sie bei Zusatz von Wasser oder Alkalien in Form eines weissen flockigen Körpers ausfielen.

Sowohl das Löslichkeitsverhalten, als auch der Schmelzpunkt, welcher bei 170° C. liegt, charakterisiren diese Krystalle als das schon beim vorigen Versuche in geringerer Menge entstandene Tribromchinolin, dessen Schwerlöslichkeit in Aether zur Trennung von dem hauptsächlich entstandenen Bibromchinolin angewandt worden war.

Die weingelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich das entstandene Tribromchinolin abgeschieden hat, scheidet noch unveränderte Chinolin-p-sulfonsäure ab, wenn weniger als 3 Molecüle Brom auf 1 Molecül Sulfonsäure zur Einwirkung gebracht werden, und enthält ausserdem noch in Folge der Substitution von Brom frei gewordene Schwefelsäure.

Werden mehr, als 3 Molecüle Brom auf 1 Molecül Chinolin-p-sulfonsäure unter Erwärmen zur Einwirkung

gebracht, so bleibt der Ueberschuss trotz öfteren Umschüttelns gegen die Sulfonsäure indifferent, so dass mithin, unabhängig von der Menge des Broms beim Bromiren der Chinolin-p-sulfonsäure bei einer Temperatur von 100° nur Tribromchinolin entsteht.

III. Bromirungsversuch im geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von 100° C.

Ebenso, wie bei der Einwirkung von Brom auf Chinolin-o-sulfonsäure bei Anwendung von Druck sich ein harzartiges Produkt von Tribromchinolin und höher gebromten Chinolinen bildete, erhielt ich auch bei den entsprechenden Versuchen mit der Chinolin-p-sulfonsäure ein Gemenge verschiedener Bromprodukte von dunkler, harzartiger Beschaffenheit, woraus ich nur das schon bei dem vorhergehenden Versuche erhaltene Tribromchinolin rein gewinnen konnte.

Chinolin-p-sulfonsäure wurde in wässriger Lösung in ein Rohr gebracht und mit so viel Brom versetzt, dass 1 Gewichtstheil Säure etwas mehr als 3 Gewichtstheile Brom entsprachen.

Nachdem die unter Wärmeentwicklung stattfindende Reaktion, welche beim Zusammenbringen beider Substanzen von selbst eintritt, vorüber war, wurde die zugeschmolzene Röhre einige Stunden einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Der Inhalt bestand alsdann aus einer dunklen festen Substanz und einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten unveränderte Chinolin-p-sulfonsäure abschied. Die durch Erwärmen mit Wasser erhaltene Lösung der Sulfonsäure wurde von der braunen Substanz abgegossen und letztere über Schwefelsäure getrocknet; da dieselbe hierbei ihre harzartige Consistenz dennoch beibehielt, versuchte ich, sie bei einer Temperatur von 100° zu trocknen, wodurch sie sich in eine körnige feste

Masse verwandelte, in welcher feine weisse Nädelchen zu erkennen waren.

Ein Versuch, durch fractionirtes Lösen in Alkohol, Aether oder Chloroform die beigemengten Crystalle rein zu erhalten, war vergeblich; durch Sublimation jedoch setzten sich, nach vorhergehendem Schmelzen der braunen Masse, die Crystalle als weisse, gut ausgebildete Nadeln ab, welche den dem Tribromchinolin eigenen Schmelzpunkt von 170° C. (uncorr.) besassen.

Die Anwendung eines Ueberschusses von Brom ergab eine relative Zunahme des braunen amorphen Körpers, aus welchem nur noch geringe Spuren von Tribromchinolin durch Sublimiren erhalten werden konnten.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate,

zum Vergleich zwischen

der Chinolin-o-sulfonsäure und der Chinolin-p-sulfonsäure.

A. Chinolin-o-sulfonsäure.	B. Chinolin-p-sulfonsäure.
Jodaethyl u. Chinolin-o-sulfonsaures Silber ergeben den Chinolin-o-sulfonsäure-aethylester. (Schmp. 66° C.).	Jodaethyl u. Chinolin-p-sulfonsaures Silber ergeben das dem Ester isomere Betaïn.
Phosphorpentachlorid und Chinolin-o-sulfonsaures Natrium ergeben ein sich allmählig zersetzendes Chinolin-o-sulfonchlorid. (Schmp. 122° C.).	Ein Chinolin-p-sulfonchlorid ist wegen seiner Unbeständigkeit nicht zu erhalten.

Chinolin-o-sulfonchlorid und Ammoniak ergeben ein beständiges Chinolin-o-sulfonsäureamid. (Schmp. 165° C.)	Von der Chinolin-p-sulfonsäure ist ebenfalls ein beständiges Chinolin-p-sulfonsäureamid bekannt. (Schmp. 184° C.) (Happ, Inaug. Dissert. Freiburg. 1884).
Brom wirkt in der Kälte auf eine wässrige Lösung von Chinolin-o-sulfonsäure so, dass sich ein unbeständiges Bromadditionsprodukt bildet.	Mit Chinolin-p-sulfonsäure in wässriger Lösung giebt Brom in der Kälte und zwar: 1 Mol. Säure + 1 Mol. Brom 1 „ „ + 2 „ „ Bibromchinolin (Schmp. 124° C.) 1 Mol. Säure + 3 Mol. Brom und mehr, ein Gemenge von Bibromchinolin und Tribromchinolin. (Schmp. 170° C.)
Bei einer Temperatur von 100° C. bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Chinolin-o-sulfonsäure ein Tribromchinolin (Schmp. 198° C.).	Chinolin-p-sulfonsäure giebt mit Brom bei 100° C. ebenfalls ein Tribromchinolin (Schmp. 170° C.)
Unter Anwendung von Druck und höherer Temperatur entsteht aus Chinolin-o-sulfonsäure und Brom ein harzartiges Gemenge von Tribromchinolin und höher gebromten Produkten aus dem nur das Tribromchinolin (Schmp. 198°C.) rein gewonnen werden konnte.	Ebenso verhält sich die Chinolin-p-sulfonsäure, indem sie mit Brom im geschlossenen Rohre einer Temperatur von über 100° ausgesetzt ein harzartiges Gemenge von Tribromchinolin (Schmp. 170° C.) und höher gebromten Chinolinen giebt.

Oxydation des Bibromchinolins.

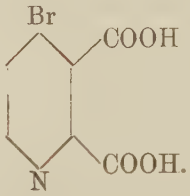
Da es von grossem Interesse ist, nachzuweisen, ob beide Bromatome des Bibromchinolins im Benzolkerne oder eines im Benzolkerne und das andere im Pyridinkerne substituirt ist, versuchte ich nach den Vorschriften von Collischon[1]) durch Oxydation mittelst Permanganatlösung für den Benzolkern an den Pyridinkern zwei Carboxylgruppen anzulagern. Befänden sich nun im vorliegenden Bibromchinolin beide Bromatome im Benzolkerne, so müsste durch diese Oxydation dieselbe Pyridindicarbonsäure entstehen, welche bei der Oxydation des Chinolin's gebildet wird; während im zweiten Falle, wenn die zwei Bromatome auf beide Kerne vertheilt sind, sich eine gebromte Pyridindicarbonsäure bilden müsste. Die dritte Möglichkeit, nach welcher beide Brom im Pyridinkerne stehen, ist von vornherein ausgeschlossen, da anzunehmen ist, dass an dieselbe Stelle, an welcher die Sulfongruppe gestanden hat, welche sich in diesen Sulfonsäuren im Benzolkerne befindet, ein Bromatom getreten ist.

Zum Zweck der Oxydation wurden 5 grm. des Bibromchinolins in ungefähr 1 Liter Wasser suspendirt und dahinzu so lange eine Lösung von Permanganat (1 : 25) portionsmässig gebracht, als dieselbe durch starkes Schütteln und Erwärmen entfärbt wurde. Durch Einleiten von Dampf wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dadurch der Braunstein leicht abgeschieden.

Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit besass eine schwach gelbe Farbe und war alkalisch. Auf Zusatz von Essigsäure uud essigsaurem Blei fiel trotz der ziemlich starken Verdünnung ein in Wasser fast unlösliches Bleisalz weiss aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen, hierauf in Wasser suspendirt und unter Erwärmen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

[1]) Collischon. — Inaug. Dissert. — Freiburg i. B. 1886.

Aus der abfiltrirten, gelb gefärbten Lösung schied sich erst nach sehr starkem Eindampfen eine weiss gefärbte, crystallinische Säure ab, welche einen Schmelzpunkt von 166° besass. Durch den Nachweis von Brom in derselben, war die Möglichkeit, es hier mit der Pyridincarbonsäure zu thun zu haben, ausgeschlossen, während ihre Eigenschaften betreffs der Löslichkeit und des Schmelzpunktes mit der Säure übereinstimmen, welche nach Collischon [1]) als Bromchinolinsäure von folgender Constitution definirt worden ist:



Es ergiebt sich hieraus der Schluss, dass in dem aus Chinolin-p-sulfonsäure durch Einwirkung von Brom in der Kälte erhaltenen Bibromchinolin ein Brom im Benzolkerne, das andere im Pyridinkerne substituirt ist.

Auch mit den beiden, oben beschriebenen Tribromchinolinen habe ich Oxydationsversuche, zum Nachweis der Stellung des dritten Bromatomes, unternommen. Doch habe ich bis jetzt noch keine definitiven Resultate erhalten: die Untersuchung wird im Laboratorium des Herrn Prof. Claus fortgesetzt.

[1]) Collischon. — Inaug. Dissert. — Freiburg i. B. 1886.

Versuch die Chinolin-o-sulfonsäure, zu nitriren.

Die Versuche, neben der Sulfongruppe in der Chinolin-o-sulfonsäure noch eine Nitrogruppe einzuführen, verliefen alle nicht in der gewünschten Weise, indem zugleich mit der Einführung einer Nitrogruppe die Abspaltung der Sulfongruppe stattfand.

Zum Zwecke der Nitrirung liess ich concentrirte rauchende Salpetersäure zunächst in einem Kolben, mit Rückflusskühler versehen, auf vollständig getrocknet, Chinolin-o-sulfonsäure einwirken, wobei jedoch trotz mehrstündigen Erwärmens die Sulfonsäure nicht angegriffen wurde: Vielmehr krystallisirte die unveränderte Säure aus der entstandenen Lösung in Salpetersäure beim Verdünnen derselben mit Wasser allmählig wieder aus.

Ebenso erfolglos war ein Versuch bei welchem concentrirte rauchende Salpetersäure sowohl allein, als auch mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, im geschlossenen Rohre bei 100° C. auf trockne Chinolin-o-sulfonsäure zur Einwirkung gebracht wurde.

Erst eine Erhöhung der Temperatur auf 160° C. bewirkte die Umsetzung der Chinolin-o-sulfonsäure in ein Nitroproduct. Der Röhreninhalt, welcher nach 4stündigem Erhitzen eine hellgelb gefärbte leichtbewegliche Flüssigkeit vorstellte, wurde nach Ablassen des bedeutenden in der Röhre herrschenden Druckes auf dem Wasserbade stark eingedampft, wobei die Flüssigkeit eine bedeutend hellere Farbe und eine dicke ölige Consistenz annahm. Wurde diese stark saure, dickflüssige Masse mit Natronlauge neutralisirt, so nahm sie eine rothbraune Farbe an und schied einen gelben, voluminösen Niederschlag aus.

Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umcrystallisirt: In diesem Zustand zeigte er den Schmelzpunkt von 89° C. (uncorr.). Nach einer qualitativen Schwefelbestimmung erwies sich der Körper als schwefelfrei, während eine Stickstoffbestimmung ihn als ein Mononitrochinolin charakterisirte:

0,325 gr. Substanz ergaben 46,3 C.C. Stickstoff bei einem Barometerstande von 736 M. M. und einer Temperatur von 18° C.

Gefunden:
N: 16,35%.

Berechnet für $B_9 H_6 N. NO_2$.
N: 16,09 %.

Da dieses Mononitrochinolin im Schmelzpunkt mit dem von Königs [1]) dargestellten o-Nitrochinolin übereinstimmt, ist nachgewiesen, dass durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Chinolin-o-sulfonsäure keine Nitrosulfonsäure entsteht, sondern an die Stelle der Sulfongruppe eine Nitrogruppe tritt.

Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf die Chinolin-o-sulfonsäure durch Erhöhung der Temperatur bis ungefähr 200° C. forcirt, so verwandelt sich der Röhreninhalt in eine harzartige braune Masse, welche in Alkalien leicht mit braunrother Farbe löslich ist und bei Zusatz von Säure sich wieder als harzartiger amorpher Körper abscheidet; es ist derselbe als ein Zersetzungsprodukt der Chinolin-o-sulfonsäure zu betrachten, entstanden durch die bei höherer Temperatur hervortretende oxydirende Wirkung der Salpetersäure.

In Folge der grossen Beständigkeit, welche die Chinolin-o-sulfonsäure gegen rauchende Salpetersäure bei niederer Temperatur besitzt und des sofortigen Austausches der Sulfongruppe gegen eine Nitrogruppe, ist es

[1]) Berl. Ber. XII. 448.

mir nicht gelungen, eine Nitrosulfonsäure des Chinolins darzustellen, was anfangs meine Aufgabe war. Ich unterliess daher die Fortsetzung der Nitrirungsversuche und setzte auf Wunsch des Herrn Professor Claus meine Arbeit in der Richtung fort, die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen vergleichenden Reactionen zwischen der Chinolin-o-sulfonsäure und der Chinolin-p-sulfonsäure auszuführen.

Die Nitrirungsversuche mit der Chinolin-p-sulfonsäure werden im hiesigen Laboratorium fortgeführt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. im Juli 1886.

Paul Küttner.